

Experiencias de cristalización en el aula. Conceptos teóricos básicos

Crystallization experiences in the classroom. Basic theoretical concepts

MARÍA JOSÉ MAYAYO BURILLO Y ALFONSO YUSTE OLIETE

Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. C/. Pedro Cerbuna, 12. 50.009, Zaragoza.
E-mail: mayayo@unizar.es, alfon@unizar.es

Resumen En este artículo se describen cuáles son las características propias de la materia cristalina y se abordan algunos aspectos relacionados con el proceso de crecimiento de cristales, tanto en la naturaleza como en laboratorio. Se presentan algunos de los distintos métodos de síntesis, como la cristalización a partir de vapor o la cristalización a partir de un fundido, profundizándose algo más en el proceso de cristalización a partir de una solución ya que es el método que más fácilmente se puede llevar a cabo en el aula. Por último se tratan algunos de los principales factores que influyen en el resultado final de un proceso de cristalización comentándose, entre otros, el papel de la densidad de núcleos, el espacio disponible, la sobresaturación o la velocidad de crecimiento de las caras. Con todo ello se pretende proporcionar información que facilite a los profesores la realización de experimentos de cristalización con estudiantes en el aula. Experimentos de este tipo son útiles para que los alumnos modifiquen posibles concepciones erróneas y alternativas ya que contribuyen a desenmascarar, a través de la observación, las propiedades específicas de la materia cristalina (orden, simetría) y permiten al alumno construir su propio modelo de cristal con una perspectiva científica. Este modelo, así construido, puede ser proyectado y trasladado por el alumnado, por ejemplo, al medio natural para construir, ampliar o precisar el modelo de mineral.

Palabras clave: Crecimiento cristalino, cristalización en el aula, materia cristalina, mineral, síntesis de cristales.

Abstract *The characteristics of the crystalline matter are described in this paper along with some aspects related to crystal growth process, both in the nature and the laboratory. A review on different methods of crystal synthesis is presented, such as crystallization from vapour or from a melt, focusing on the crystallization from a solution since this is the easiest method to carry on at the classroom. Finally, the paper deals with some of the main factors controlling the final result of a crystallization process, taking into account, among others, the nuclei density, available space, supersaturation or face growth speed. The objective is to provide information to teachers to enhance crystallization experiences with students at the classroom. This kind of experiences may help the students to modify possible misconceptions and alternative conceptions since they contribute to reveal, through observation, the specific properties of the crystalline matter (order, symmetry), thus permitting the students to build their own crystal model from a scientific perspective. The model built this way can be projected and transferred by students, for example, to the natural environment to build, expand and precise their mineral model.*

Keywords: *Crystal growth, classroom crystallization, crystalline matter, mineral, crystal synthesis.*

INTRODUCCIÓN

Muchos seres vivos tienen partes fundamentales de su cuerpo formadas por cristales (huesos, dientes, conchas...) o pueden llegar a formarlos en su interior o su exterior por distintos procesos (cás-

caras de huevo, perlas, óxidos e hidróxidos de Fe generados por bacterias, cálculos renales y biliares en el cuerpo humano, ...). Así mismo, la gran mayoría de los materiales que nos rodean en nuestra casa, en la calle, en el trabajo o en el colegio, y de los objetos que usamos a diario están fabricados a partir de

materias primas cristalinas o incorporan algún material de origen cristalino en su composición (Regueiro, 2008). Así, para fabricar materiales de construcción se utiliza caliza, minerales de la arcilla, yeso...; el cloro de los desinfectantes procede de la halita; o el papel sobre el que podemos imprimir este documento puede incluir en su composición calcita, talco o caolinita. Por otra parte, los avances científicos en medicina, óptica y electrónica, han traído consigo la necesidad de obtener cristales sintéticos con características concretas respecto a su pureza, tamaño o propiedades físicas; muchos aparatos electrónicos incluyen componentes fabricados a partir de cuarzo o arenas silíceas. Es decir, los cristales, tanto naturales como sintéticos, son muy importantes para el ser humano, la sociedad en general y el desarrollo tecnológico, por lo que es importante conocer qué son y cómo se forman.

Los minerales son cristales naturales. La mayoría de los procesos de síntesis de cristales en laboratorio imitan, en mayor o menor medida, a los que tienen lugar en el crecimiento de los minerales en la naturaleza. La síntesis industrial de cristales de cuarzo imita las condiciones en las que crecen minerales en procesos hidrotermales naturales; o la cristalización de azufre nativo en solfataras volcánicas tiene un equivalente en el laboratorio en el método de cristalización por sublimación, a partir de vapor. Evidentemente, en el crecimiento de cristales en laboratorio el número de variables implicadas es menor que en los medios naturales. En los procesos industriales de síntesis de cristales se puede fijar la composición del sistema, la temperatura, la presión y la atmósfera en la que se realiza el proceso. El control de estos factores, así como la velocidad del proceso o el tamaño del dispositivo de crecimiento van a condicionar el resultado final de la experiencia de síntesis cristalina. Las experiencias de cristalización en la escuela (Prolongo 2012, Reyero *et al.*, 2008; Reyero *et al.*, 2012) son una buena manera de conocer los procesos que tienen lugar durante la formación de los cristales y, de paso, hacen posible una mejor comprensión por parte del alumnado de qué es un cristal, cuáles son sus propiedades (Wood, 1972) y de cómo se forman los minerales en la naturaleza y del porqué de sus características estructurales y macroscópicas.

El principal objetivo de este trabajo es proporcionar a los profesores que quieran realizar actividades de cristalización con sus alumnos, una información básica sobre los métodos de crecimiento de cristales en laboratorio y sobre los distintos factores que influyen en el resultado final del experimento, condicionando las características del agregado formado y el tamaño, hábito y perfección de los cristales. Por otra parte se pretende que esta información resulte útil al profesorado para que, al realizar experimentos de este tipo, los alumnos modifiquen posibles concepciones alternativas sobre qué es un cristal (de Posada, 1993; Uría 2012) y con ello consigan ampliar el conjunto de conceptos que configuran el *modelo de mineral*. Este tipo de actividades permiten introducir el método científico en las aulas ya que los alumnos plantearán preguntas, propondrán hipótesis, diseñarán experimentos, obtendrán resultados, los analizarán con precisión y rigurosidad y

sacarán conclusiones, lo que les permitirá construir el *modelo de mineral* completo. Es decir, además de trabajar contenidos conceptuales trabajarán procedimientos y actitudes científicas.

En los últimos años, probablemente en parte gracias a la celebración en 2014 del año internacional de la Cristalografía (IUCr, en línea) y de los concursos de cristalización en la escuela que se desarrollan en muchas comunidades autónomas en España y también en otros países, proliferan en internet numerosos videos de experimentos de síntesis cristalina que nos pueden ser de gran ayuda a la hora de iniciarnos en la cristalización con nuestros alumnos (Benedict, 2014-en línea).

No obstante, para abordar un experimento de cristalización en el aula y proporcionar a los alumnos una información que les sea útil para realizarlo y analizar los resultados obtenidos, así como para ampliar sus conocimientos sobre la génesis de cristales en general y minerales en particular, es deseable conocer algunos conceptos básicos sobre los procesos de crecimiento cristalino.

Queremos aclarar que los aspectos tratados en este texto no son el resultado de una línea de investigación de los autores en el campo de la síntesis cristalina sino que son únicamente fruto de la experiencia investigadora adquirida en otras líneas de investigación y del estudio bibliográfico llevado a cabo para la preparación de clases de los grados de Geología y Química y la realización de actividades de divulgación; así como en experiencias de cristalización personales realizadas únicamente con fines lúdicos.

¿QUÉ ES UN CRISTAL?

A la vista de las ideas recogidas en el apartado anterior, se puede constatar que los cristales constituyen un objeto de interés y estudio para científicos de diferentes ámbitos: químicos, físicos, geólogos, biólogos y matemáticos. Pero también son una herramienta muy interesante para suscitar el interés científico en estudiantes de educación primaria y secundaria. Como indica Wood (1972), los niños pueden llevar a cabo experimentos sencillos con cristales y, de esta forma, tener la sensación de estar haciendo ciencia ellos mismos, de adquirir la experiencia de observar que algo ocurre en sus propios experimentos. Esta misma autora recomienda que no se debe tratar de definir la palabra cristal a los estudiantes hasta no haber adquirido alguna experiencia con cristales. No obstante, en este apartado se indican nociones básicas para entender la naturaleza de los cristales. Algunas de estas nociones son fácilmente alcanzables por los estudiantes durante sus experimentos de cristalización (Wood, 1972). Por ejemplo, que bajo condiciones adecuadas, algunas clases de materiales sólidos se pueden obtener en formas que llamamos cristales. O que debe haber algún tipo de orden oculto en la manera en que un cristal se forma, el cual es responsable de sus caras planas y de su forma característica; este ordenamiento ha de ser distinto según la sustancia ya que los cristales de sustancias diferentes tienen formas y propiedades diferentes.

Dicho de otra forma, las características físico químicas de los cristales y los ambientes y condiciones en que se forman pueden ser muy variados. Hay cristales naturales y artificiales, coloreados e incolores, opacos y transparentes, los hay orgánicos e inorgánicos (Fig. 1), pero todos tienen algo en común: la materia que los constituye (átomos, iones o moléculas) está dispuesta de manera ordenada. Una sustancia sólida en la que los átomos, iones o moléculas no están dispuestos ordenadamente se dice que es amorfa y se denomina vidrio. Es decir,

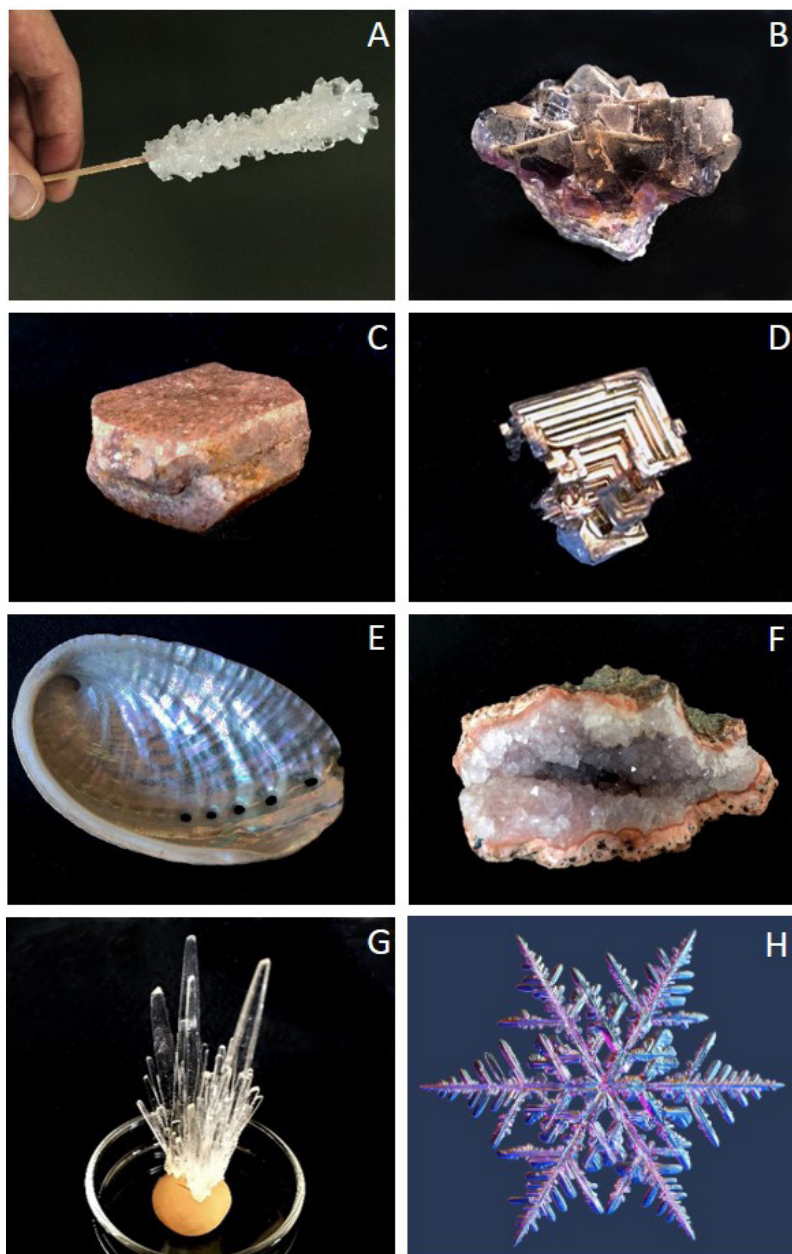


Fig. 1. Ejemplos de cristales con distintas propiedades, morfologías y orígenes: (A) Agregado de cristales transparentes incolores y de origen orgánico de azúcar cristalizados en el laboratorio. (B) Agregado de cristales naturales, transparentes, coloreados e inorgánicos de fluorita. (C) Monocristal natural, opaco, coloreado e inorgánico de ortosa. (D) Cristales tolva coloreados, opacos e inorgánicos de bismuto crecidos en laboratorio. (E) El nácar del interior de las conchas está formado por pequeños cristales con composición y estructura idéntica al mineral aragonito (carbonato de calcio, estructura rómbica); es un biomineral. (F) Agregado de cristales de cuarzo formando una geoda. (G) Agregado de cristales transparentes incolores e inorgánicos de ADP crecidos en el laboratorio. (H) Monocristal dendrítico de hielo (imagen extraída de <http://www.snowcrystals.com/> con permiso del autor).

el atributo dominante y fundamental del denominado medio cristalino es el hecho de ser *periódico* (Amorós, 1982): un medio es periódico cuando a lo largo de cualquier dirección (fila) la materia que la forma se halla a distancias específicas (traslación) y paralelamente orientada. Consideremos ahora una segunda fila, idéntica a la anterior y paralela a ella. Estas dos filas, separadas por otra traslación, definen un plano, que será ilimitado en todos los sentidos si se llena con una serie de filas idénticas, paralelas y equidistantes. Si ahora se apilan sobre este plano toda una serie de planos idénticos al anterior, paralelos al mismo y separados entre sí por una traslación cualquiera, no contenida en el plano original, se obtiene lo que se denomina una red que, en teoría, es ilimitada en las tres direcciones del espacio, es decir, infinita.

A pesar del carácter teóricamente infinito de la materia cristalina, resulta bastante intuitivo darse cuenta de que muchos cristales con formas características son objetos finitos, delimitados por caras planas, a menudo brillantes (cristales *idiomorfos* o *euhedrales*). En otras ocasiones, los cristales no muestran estas caras planas debido, por ejemplo, a la existencia de otros cristales vecinos que han crecido junto a ellos formando divisiones, o límites de grano, irregulares (cristales *alotriomorfos* o *anhedrales*). Podemos referirnos a los cristales individuales, tengan o no tengan caras planas, como *monocristales*, y a un conjunto de cristales unidos unos a otros, de la misma o distinta naturaleza, con caras o sin caras, como *agregado policristalino*. Cada cristal presenta continuidad estructural interna que se interrumpe en el límite de grano, ya sea éste irregular o una cara plana. Esto se observa fácilmente, por ejemplo, en la continuidad de sus propiedades ópticas observables al microscopio petrográfico (Fig. 2).

Una consecuencia importante derivada de la naturaleza periódica de la materia cristalina es la simetría. El cristal es simétrico por ser periódico (Amorós, 1982). La Cristalografía clásica, cuya fundación se debe a Haüy allá por el año 1784, dedujo los elementos u operadores simetría (ejes de rotación, planos de simetría,...) de la materia cristalina a partir del estudio de la forma externa de los cristales. El estudio de la simetría de los cristales, ya sean cristales naturales con sus caras planas bien desarrolladas y visibles (como ocurre, a menudo, en los minerales), o modelos cristalográficos, que reproducen las formas de los cristales naturales, resulta una propuesta de indudable utilidad a la hora de promover el desarrollo de la visión espacial del alumnado y permite desarrollar contenidos que difícilmente son encontrados en otras partes del currículo (Mateo *et al.*, 2017)

Resulta innegable el atractivo e interés que han suscitado los cristales a los humanos desde el pasado histórico hasta nuestros días. El documental “*El Misterio de los Cristales Gigantes*” (2010), escrito y presentado por el cristalógrafo Juan Manuel García-Ruiz, constituye un fascinante viaje científico desde las minas romanas de Segóbriga (Cuenca) hasta los cristales gigantes de la Cueva de Naica (México), a través del que se puede entender mejor la naturaleza de los cristales, así como su belleza e interés científico. Por otra parte, por ejemplo, el vídeo

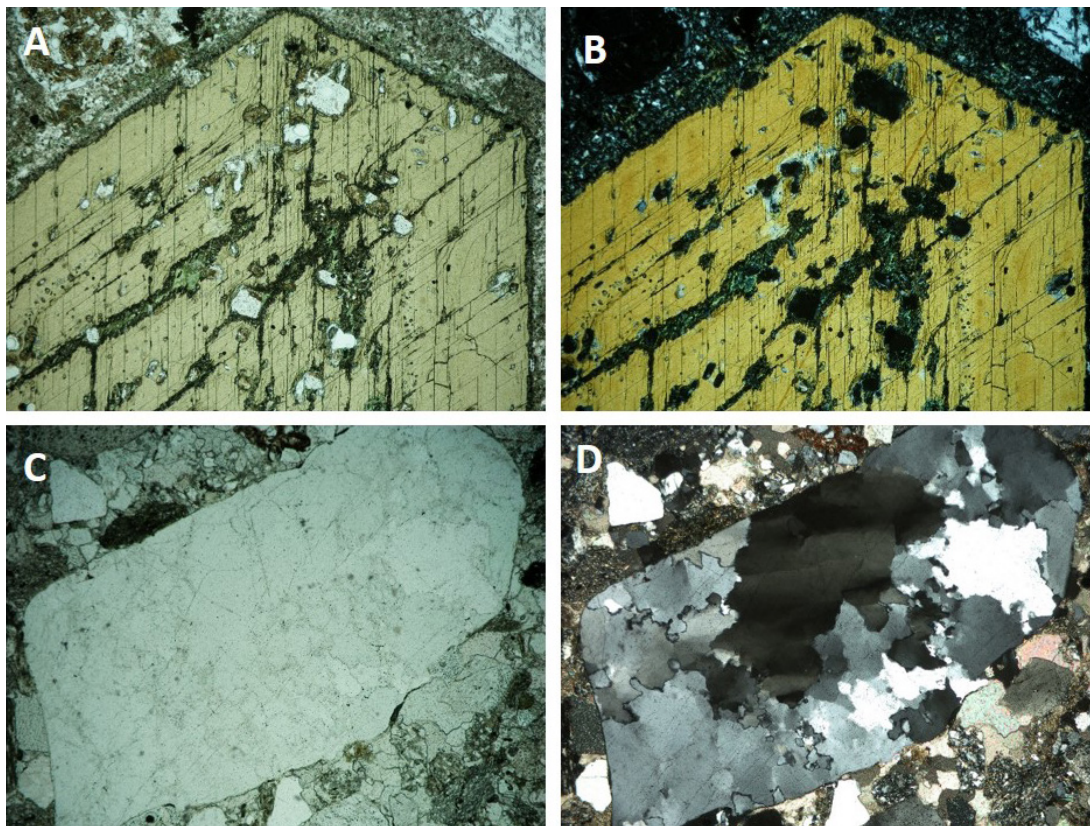


Fig. 2. Imágenes tomadas con microscopio petrográfico de luz transmitida. Monocrystal idiomorfo de anfíbol en nicoles paralelos (A) y en nicoles cruzados (B), 5x. Agregado policristalino de cuarzo en nicoles paralelos (C) y en nicoles cruzados (D), 5x.

“Crystallography – An animated adventure. Bragg Centenary 1913-2013” (2013), elaborado por The Royal Institution, ilustra la historia y grandes hitos de la Ciencia que se encarga del estudio de los cristales, la Cristalografía. Finalmente, también cabe mencionar el interesante material didáctico desarrollado por el cristalógrafo Juan Manuel García-Ruiz para acompañar la exposición “Cristales: un mundo por descubrir” (<https://cristales.fundaciondescubre.es/?lang=es>; García-Ruiz y Otálora, 2015; García-Ruiz *et al.*, 2015).

ALGUNOS CONCEPTOS BÁSICOS

El objetivo de los experimentos de cristalización como los que se proponen a los estudiantes en el aula es la obtención de cristales de una determinada sustancia o compuesto químico. Es necesario, por tanto, disponer de esta sustancia que constituye el nutriente. Es decir, el *nutriente* es la sustancia, el compuesto químico, que queremos cristalizar. Generalmente este material se encuentra en estado de polvo, al menos en un principio, y en función del método de síntesis que se utilice este nutriente se evaporará, se fundirá, o se disolverá en el disolvente adecuado.

El *dopante* es una sustancia distinta al nutriente, que se añade al sistema en pequeños porcentajes para modificar algunas de las características del cristal final, como por ejemplo su color, su morfología o alguna propiedad física.

En la mayoría de los métodos de síntesis en laboratorio, especialmente si se quiere obtener un gran monocristal, se utiliza una *semilla*, también llamada “germen”, sobre la que crecerá el cristal. La semilla

es un pequeño cristal de la misma sustancia que se quiere cristalizar. En ocasiones, a nivel industrial se utiliza polvo de la misma sustancia disperso sobre una superficie; en ese caso el resultado final no será un monocristal sino una superficie de muchos cristallitos, probablemente pequeños. Si la semilla es un monocristal (o una lámina) de una sustancia diferente al nutriente, con una estructura cristalina distinta, nos encontramos ante un proceso de nucleación heterogénea. En este caso, si las dimensiones de la red cristalina del cristal semilla son similares a las del cristal que queremos crecer, no se tratará de una nucleación heterogénea sin más (ver apartado “nucleación y crecimiento”) si no que, en ese caso, el proceso se denomina *crecimiento epitáxico*.

MÉTODOS DE SÍNTESIS DE CRISTALES

Cristalización a partir de vapor

La cristalización a partir de vapor se produce cuando tiene lugar la condensación y cristalización del nutriente vaporizado, o de un conjunto de gases resultado de alguna reacción química. Algunos de los métodos de síntesis a partir de vapor requieren de un instrumental de laboratorio muy sofisticado, en el que la atmósfera del sistema debe estar muy controlada, como es el caso de la Chemical Vapor Deposition (CVD) para la obtención de láminas cuasicristalinas de diamante o nanofibras de carbono (Lee y Hyun, 2016) o se realizan incluso en alto vacío, como la Molecular Beam Epitaxy (MBE), mediante la que se pueden crecer láminas semiconductoras de GaAs (Ploog, 2004). No obstante algunas sustancias sí que se pueden cristalizar a partir de vapor en el laboratorio, con relativa facilidad y poco

instrumental. Este es el caso de la cristalización de yodo o de naftalina por sublimación (Wood, 1972; Martín *et al.*, 2015). En este proceso el yodo pulverizado es calentado hasta sublimar y el gas vaporizado se condensa sobre una superficie más fría donde pasa directamente al estado cristalino.

Cristalización a partir de un fundido

Los métodos de crecimiento a partir de fundido se utilizan con frecuencia para la producción de cristales con aplicaciones en óptica o electrónica, como por ejemplo monocristales para láseres o cristales semiconductores para células fotovoltaicas. Uno de los primeros métodos de cristalización a partir de fundido fue el método Verneuil o de fusión por llama, que comenzó a utilizarse en 1902 para la fabricación de rubíes y zafiros sintéticos. Unos años más tarde comenzó a usarse el método Czochralski, o “del estiramiento”, que sigue usándose actualmente para la fabricación de monocristales semiconductores, de gran tamaño y calidad, para electrónica (Valek y Sik, 2012). En ambos métodos el nutriente, que está en estado de polvo, es fundido a altas temperaturas y se utiliza una semilla para conseguir el crecimiento de un monocristal por enfriamiento a medida que la semilla se va separando lentamente de la fase fundida. Estos procesos requieren dispositivos de crecimiento muy específicos y temperaturas muy altas, superiores en algunos casos a 1000°C, por lo que no es viable reproducirlos en un aula. No obstante, hay algunos materiales que sí que pueden cristalizarse a partir de un fundido de forma relativamente sencilla, con poco instrumental y a temperaturas no tan altas, como por ejemplo el bismuto metálico o el salicilato de fenilo (Wood, 1972; Earthlearningidea, en línea).

Cristalización a partir de una solución

En estas técnicas de cristalización, el nutriente, en estado de polvo, se disuelve en un disolvente, generalmente agua o una solución acuosa con algún dopante o compuesto que favorezca la cristalización. En el caso de que la sustancia a cristalizar no sea soluble en agua a temperatura y presión ambientales, se requieren crisoles metálicos con cierre hermético que pueden ser sometidos a alta temperatura (superior a 800-900°C) y presión; en ese caso la variante del método se denomina “cristalización por solución hidrotermal”. De esta forma se consiguen los monocristales sintéticos de cuarzo. En la síntesis de cuarzo se utiliza un crisol metálico cerrado herméticamente en el que en la parte inferior se encuentra el nutriente en estado de polvo y en la parte superior se cuelgan unos hilos de platino que sujetan varias semillas. Todo el dispositivo está lleno de agua con NaOH a alta presión y a una temperatura mayor en la parte inferior que en la superior, de manera que se genera un gradiente de temperatura y una circulación del nutriente que facilita que sobre cada una de las semillas crezca un monocristal.

Si la sustancia a crecer es soluble a presión ambiental y baja temperatura (<80-90°C) se habla de *cristalización por solución acuosa simple*. Hay muchas sustancias que se pueden cristalizar por este método de manera sencilla en el aula: fosfato monoamónico o ADP, NaCl, alumbre de potasio

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, tartrato sódico potásico o la sal de la Rochelle, azúcar, sulfato de cobre y muchos otros. El libro “*Crystals and crystal growing*” (Holden y Singer, 1960) es un manual que, aunque antiguo, resulta muy interesante como fuente de información para estudiantes y profesores que quieran realizar experimentos de cristalización por solución acuosa simple, en el que se incluyen varios ejemplos de sustancias que pueden cristalizarse mediante este método, además de tratarse cuestiones muy interesantes sobre sobre crecimiento cristalino y morfología de cristales. La solubilidad de distintas sustancias en agua a diferentes temperaturas se puede obtener de libros de química básica, de bibliografía específica sobre cristalización (Mullin, 1961) o, por ejemplo, de internet (https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table).

El instrumental necesario para cristalizar en el laboratorio mediante solución acuosa a baja temperatura, es relativamente simple y suele estar accesible en la mayoría de los laboratorios docentes de colegios e institutos. Va a ser necesario disponer de agua, mejor destilada, pero en su defecto podemos usar agua del grifo. Para preparar disoluciones con la concentración adecuada necesitaremos una balanza, para pesar el soluto (el nutriente en estado sólido en polvo), y probetas o vasos graduados para medir el volumen de disolvente. Necesitaremos también uno o varios recipientes en los que poder calentar las disoluciones que prepararemos: pueden ser vasos de precipitados o simplemente ollas de cocina. El agua la podremos calentar en una placa calefactora, un hornillo o incluso en un microondas. Será necesario también un termómetro de laboratorio para medir y controlar la temperatura de la disolución. Si queremos que la disolución se enfríe lentamente necesitaremos algún recipiente aislante como puede ser una caja de porexpan o, por ejemplo, una nevera de picnic. Si tenemos la suerte de disponer en nuestro laboratorio de un baño termostático (“baño maría”) podremos además realizar experimentos de cristalización por evaporación a temperatura constante y controlada.

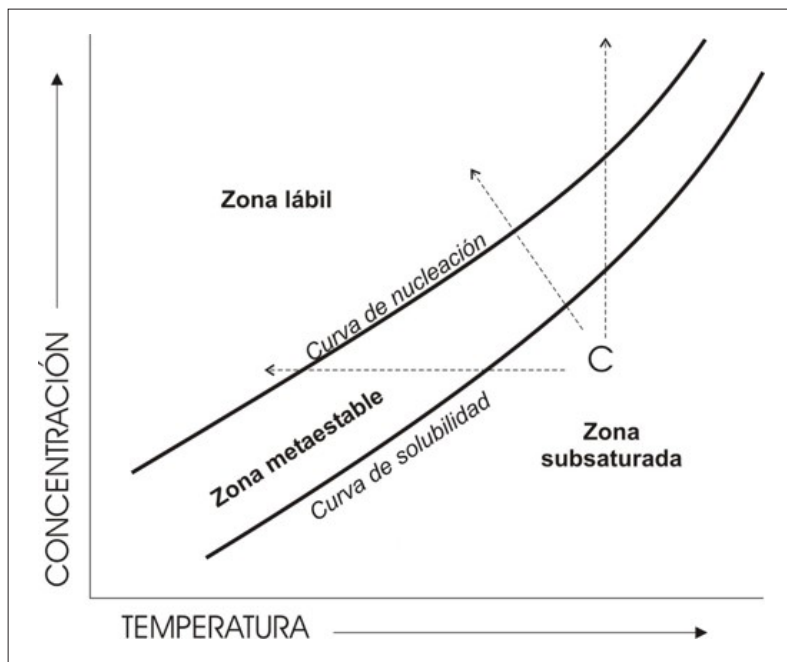
NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO. CRISTALIZACIÓN POR SOLUCIÓN ACUOSA SIMPLE A BAJA TEMPERATURA

Según las teorías clásicas de crecimiento cristalino, en el proceso de cristalización pueden diferenciarse dos fases, la nucleación y el crecimiento. La *nucleación* consiste en la agrupación de unos pocos átomos del nutriente hasta que tiene lugar la formación de un germen o *núcleo* que constituye el sustrato a partir del cual podría comenzar a crecer el cristal. Este proceso se denomina *nucleación homogénea*. Realmente la nucleación homogénea no es muy frecuente en la naturaleza y en ocasiones el núcleo se forma sobre una partícula extraña, una impureza, o una superficie; en ese caso se habla de *nucleación heterogénea*. Una vez formado el núcleo, cuando éste alcanza un determinado tamaño, el denominado *tamaño crítico*, si se dan las condiciones adecuadas, sobre él se van adhiriendo por acreción *unidades de crecimiento*, que pueden ser átomos

individuales o grupos de átomos, haciendo posible el crecimiento del cristal.

En el caso de la cristalización de un sólido en un disolvente, a una temperatura concreta, para que puedan formarse núcleos estables es necesario que la concentración de la disolución sea superior a la *concentración de saturación* para esa temperatura; es decir, que la disolución esté *sobresaturada* y, además, es necesario que lo esté por encima de un valor que se denomina *sobresaturación crítica*. Si se representan en una gráfica los valores de saturación y de sobresaturación crítica de una disolución frente a la temperatura (Fig. 3), el área que queda entre la *curva de solubilidad* o *curva de saturación* y la *curva de sobresaturación crítica* o *curva de nucleación*, se denomina *zona metaestable* y la zona de concentración superior a la concentración de sobresaturación crítica se denomina *zona lábil* (Mullin, 1961; Grases *et al.*, 2000). Cuando la disolución se encuentra en la zona lábil, se forman núcleos de forma espontánea. Si la disolución se encuentra en la zona metaestable, no se forman núcleos de forma espontánea y será sobre una semilla o núcleo preexistente, el único lugar donde se depositaría el soluto que sobresatura la solución. A partir de una disolución subsaturada (o sobresaturada en la zona metaestable), la concentración adecuada para que puedan formarse núcleos puede alcanzarse por enfriamiento o por evaporación o por ambos procesos a la vez. Por otra parte, la formación de núcleos trae consigo la disminución de la concentración de la disolución remanente con lo que la situación del sistema puede “entrar” dentro de la zona metaestable, donde se dan las condiciones adecuadas de concentración-T para que un núcleo pueda crecer y dar lugar a un gran cristal. La curva de nucleación se puede conocer mediante medidas de la densidad e índice de refracción de la disolución o mediante cálculos termodinámicos en los que están implicados parámetros como la concentración, el número de choques entre partículas por segundo y la velocidad de difusión de las partículas en el medio, etc. Además, con dispositivos ópticos de alta resolución se puede llegar a observar cuándo comienzan a formarse los núcleos cristalinos.

El crecimiento de un núcleo previamente formado puede tener lugar en distintas condiciones y mediante distintos procesos (Viedma, en línea; Teng, 2013). Un cristal puede crecer mediante la adición de partículas o *unidades de crecimiento* en irregularidades o escalones estructurales en la superficie de las caras del “protocristal” (*crecimiento a partir de escalones*), de modo que las caras que tengan más escalones estructurales crecerán más rápidamente. Además, la emergencia en la superficie de las caras de defectos estructurales (dislocaciones) es frecuente, y genera nuevos escalones sobre los que pueden agregarse las unidades de crecimiento (*crecimiento a partir de dislocaciones*). Si el cristal se encuentra en una disolución con una concentración por encima de la curva de sobresaturación crítica, en la que puedan formarse núcleos o agrupaciones de partículas más o menos estables, éstos podrán también adherirse sobre las caras del cristal en crecimiento (*crecimiento por nucleación bidimensional o por adición de núcleos*) (Fig. 4). En realidad, en muchos



sistemas, estos mecanismos pueden tener lugar simultáneamente y el predominio de uno de ellos u otro será uno de los factores condicionantes de la morfología final del cristal formado. Por otra parte el desarrollo de técnicas ópticas y electrónicas de alta resolución ha traído consigo la posibilidad de observar los procesos de crecimiento (McPherson *et al.*, 2003) así como la descripción de nuevos mecanismos (*crecimiento por agregación de clústeres orientados*) mediante los que se explican situaciones de crecimiento cristalino que a veces no se adaptan estrictamente a las teorías clásicas (Teng, 2013).

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA MORFOLOGÍA FINAL

El objetivo de los procesos de síntesis es la obtención de cristales, muchas veces con unas características (morfológicas, de tamaño, de abundancia,...) específicas. La meta, por tanto, puede ser obtener monocristales de grandes dimensiones, agregados de cristales con una orientación específica o cristales “en láminas”. En determinados procesos en que interviene de alguna manera la formación de cristales, el objetivo puede ser, incluso, la inhibición del proceso de cristalización (por ejemplo para minimizar la formación o el tamaño de cristales de hielo en procesos de congelación de alimentos o en la fabricación de helados). Por este motivo, es necesario conocer los factores que influyen en la morfología, tamaño, etc. de los cristales y cómo modificarlos.

La **densidad de núcleos** formados al inicio del proceso condicionará el número de cristales que puedan llegar a crecer, de manera que si en un volumen dado existen muchos núcleos, se formará un agregado de muchos cristales, probablemente pequeños; pero si existen pocos núcleos por unidad de volumen se formará un agregado de pocos cristales pero estos podrán alcanzar un mayor tamaño. Es decir, el **espacio disponible** condicionará el número y, sobre todo, el tamaño de los cristales que puedan llegar a

Fig. 3. Gráfica concentración-Temperatura (Diagrama de Miers) en la que se representan las curvas de solubilidad y de nucleación delimitando las zonas subsaturada, metaestable y lábil y se muestra cómo la concentración de la disolución puede aumentar por enfriamiento, por evaporación a T° constante, o por ambos procesos.

formarse. Un ejemplo de cómo el espacio condiciona el número y tamaño de los cristales lo encontramos en sistemas naturales como las geodas, en las que los minerales (cristales por definición) recubren y rellenan parcialmente cavidades, espacios cerrados, limitados, de diferentes tamaños. El número y el tamaño de los cristales que forman una geoda vendrá determinado por la densidad de núcleos en el fluido a partir del cual se forman, pero la competencia por el espacio disponible que se establece entre los cristales al crecer es también, sin duda, un factor determinante. En el documental “El Misterio de los Cristales Gigantes” (2010) se muestran algunas de las geodas más espectaculares, cuevas de grandes dimensiones donde se han encontrado los cristales de mayor tamaño (de varios metros incluso) que se conocen en la naturaleza. No obstante, como también se indica en el documental, hay otros factores que determinan el resultado final de los cristales formados.

La morfología final de un cristal va a depender de las diferentes tasas de crecimiento de las distintas caras. Debido a la estructura cristalina, las distintas caras de un cristal van a presentar diferente número de escalones o peldaños (Fig. 4). Teniendo en cuenta que la **velocidad de crecimiento de las caras** es el espesor que adquieren por unidad de tiempo, las caras con más escalones presentan más irregularidades sobre las que pueden adherirse nuevas unidades de crecimiento y por lo tanto crecerán más rápido que las caras que presentan un número menor de escalones. Las caras que tienen más escalones crecen más rápidamente y tienden a desaparecer; de modo que las caras que “permanecen” en el cristal son las de crecimiento lento.

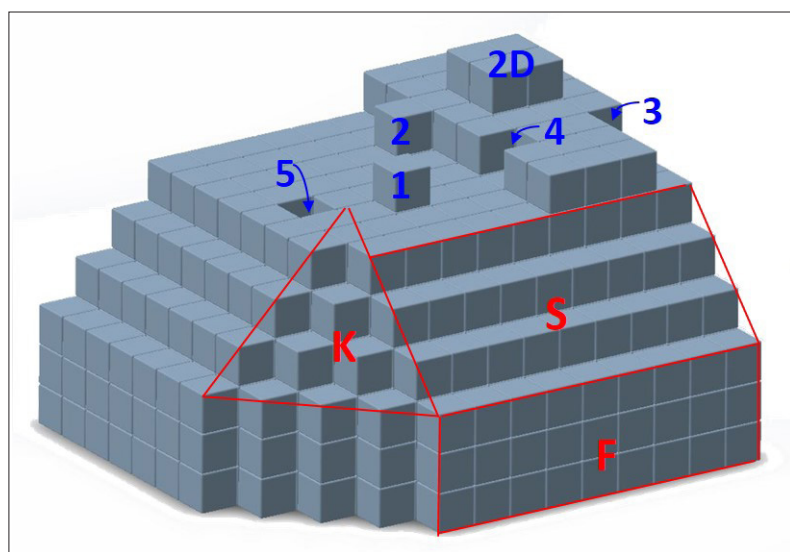
El grado de **sobresaturación** en el que se encuentra el cristal durante su crecimiento es un factor determinante en su morfología. En un sistema libre de impurezas, si el crecimiento de los cristales tiene lugar en condiciones de sobresaturación baja y homogénea (dentro de la zona metaestable), se generarán cristales con caras planas y, de ellas, las más desarrolladas serán, como ya se ha indicado, las de crecimiento más lento. Por el contrario, si la sobresaturación es alta, se dificulta la difusión de las partículas y se generan gradientes de concentración, de manera que la sobresaturación no es homogénea en

todo el entorno del cristal. En estas condiciones se ve favorecido el crecimiento de los vértices y/o las aristas de los cristales frente a sus caras, generándose cristales en tolva, agregados dendríticos, esferulíticos o incluso, a sobresaturaciones extremas, no pueden formarse cristales y tiene lugar la precipitación amorfa. Por otra parte, la formación de cristales bien desarrollados, con caras planas, puede verse limitada por la presencia de impurezas, algo muy común en medios naturales.

El papel que juegan las **impurezas y/o dopantes** en el proceso de cristalización puede ser muy complejo y dependerá de su naturaleza, concentración en el sistema, tamaño, carga, solubilidad, etc. (Mullin, 1961). Si el sistema en el que estamos realizando el crecimiento contiene **impurezas** insolubles y relativamente grandes, éstas, por una parte, pueden actuar como semillas, favoreciendo una nucleación heterogénea, pero si el cristal crece muy rápido, pueden quedar englobadas en la estructura como **inclusiones**, generando defectos y dando lugar a cristales con aspecto “turbio”. Por ejemplo, las sustancias colorantes, si están formadas por moléculas grandes, como los colorantes orgánicos, pueden generar inclusiones de gran tamaño que generaran cristales coloreados no homogéneos y pueden modificar el color final o pueden ser “expulsadas” de la estructura por la presión de cristalización y no teñir en absoluto el cristal. Sin embargo, si estos cromóforos son átomos, iones o moléculas de pequeño tamaño, podrían entrar en la estructura cristalina en lugares activos de crecimiento sustituyendo a átomos “propios” de la materia cristalina. Los **dopantes** son sustancias líquidas o solubles que, en solución, se encuentran en forma de iones o grupos iónicos de pequeño tamaño. Los dopantes a nivel industrial se usan con distintos fines. Pueden utilizarse para modificar la extensión de la zona de metaestabilidad (Rahman y Podder, 2012) y con ello favorecer, o inhibir, el crecimiento de cristales de mayor tamaño. Por otra parte, pueden también modificar el hábito de los cristales al entrar en la estructura selectivamente y adherirse preferentemente a unas caras concretas limitando su crecimiento en favor de otras (Ballabh, 2006; Joshi, 2012).

Es obvio que para que puedan formarse en el laboratorio (y en la naturaleza) cristales de gran tamaño es necesario, por una parte, un mecanismo de **aporte continuado de nutriente** al sistema, de no ser así, al agotarse el nutriente el cristal no podrá seguir creciendo. Por otra parte, se requerirá una **velocidad de enfriamiento** lo suficientemente lenta para que pueda tener lugar la difusión de las partículas y éstas dispongan del suficiente tiempo como para poder agregarse ordenadamente sobre el cristal permitiendo su crecimiento. En los experimentos de cristalización en el aula, la influencia de la velocidad de enfriamiento sobre el tamaño de los cristales es uno de los hechos que se puede comprobar desde los primeros experimentos de manera sencilla, como queda recogido en el documental “El Misterio de los Cristales Gigantes” (2010). A nivel industrial, el aporte de nutriente de manera continuada se consigue, por ejemplo, estableciendo un gradiente de temperatura, que permita una circulación de la disolución, o mediante agitación. Si en el proceso de síntesis la sobresaturación está controlada, y

Fig. 4. Esquema de una estructura cristalina mostrando caras con distintas “rugosidades” o distinto “número de escalones” y que tendrán, por lo tanto, distinta velocidad de crecimiento: caras planas (F, flat), caras en escalera (S, step) caras alabeadas (K, kink). En la cara superior se muestra la adsorción sobre una cara plana de clústers bidimensionales (2D), unidades de crecimiento en distintas posiciones (1, 2) y distintos tipos de huecos (3, 4, 5) en los que podría agregarse una nueva “unidad de crecimiento”.



se mantiene dentro de la zona metaestable, donde no es posible la nucleación, la **agitación** puede favorecer el aporte continuado de nutriente y su reparto de manera homogénea sobre todas las caras del cristal en crecimiento (Chernov, 1988). Por ello, en procesos industriales de crecimiento de grandes monocristales suelen utilizarse dispositivos con mecanismos que hacen girar el monocristal o algún tipo de sistema de agitación de la disolución. Por último, indicar que, por el contrario, en una disolución supersaturada por encima de la curva de nucleación, la **agitación** aumenta el número de choques entre partículas, lo cual favorece la nucleación y disminuye la amplitud de la zona metaestable.

CONSIDERACIONES FINALES

Los experimentos de cristalización en el aula suponen actividades participativas de introducción al método científico, ya que están basadas en la experimentación, indagación y observación por parte del estudiante, a través de las cuales el aprendizaje de la ciencia se produce por el establecimiento de conclusiones a partir de la propia observación y no exclusivamente de la información recibida por parte del docente. El aprendizaje, en sí mismo, se convierte en una herramienta divertida y motivadora.

Puede ser frecuente que, hasta no haber adquirido alguna experiencia con cristales, muchos alumnos identifiquen como cristal a materiales con características macroscópicas similares al vidrio común: transparencia, fragilidad o ausencia de color. Los experimentos de cristalización contribuyen a desensamblar, a través de la observación, las propiedades específicas de la materia cristalina (orden, simetría) y permiten al alumno construir *su modelo de cristal* con una perspectiva científica. Este modelo, así construido, puede ser proyectado y trasladado por el alumnado, por ejemplo, al medio natural para construir, ampliar o precisar el *modelo de mineral*.

A través de estos experimentos se pone de manifiesto que para que se forme la materia cristalina es necesario que concurren unas condiciones adecuadas y que, de no ser así, se forman materiales amorfos.

La variación de las distintas condiciones permite obtener resultados distintos. Es decir, en el resultado final influyen muchas variables distintas, tanto de índole químico como físico: densidad de núcleos, espacio disponible, naturaleza de la sustancia que cristaliza, velocidad de crecimiento de las caras, grado de sobresaturación, presencia de impurezas y/o dopantes, aporte de nutriente, temperatura y velocidad de enfriamiento, estado de agitación o reposo del medio.

La cristalización es, por tanto, un problema complejo. Hacer crecer grandes cristales, bien formados, sin inclusiones... no es fácil, aunque tampoco es imposible. Los experimentos en laboratorio permiten controlar el número de variables e ilustran sobre lo adecuado y necesario de la simplificación de problemas complejos para su resolución mediante la reducción de variables con el objeto de poder analizar el efecto de cada una de ellas sobre el resultado final del proceso.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al profesor Kenneth G. Libbrech del California Institute of Technology (Caltech) por permitirnos el uso de fotografías de cristales de nieve de su página www.snowcrystals.com. Asimismo, deseamos agradecer a los revisores su contribución a la mejora del trabajo y a la revista Enseñanza de las Ciencias de la Tierra su labor divulgativa de las Ciencias de la Tierra.

BIBLIOGRAFÍA

Amorós, J.L. (1982). *El Cristal. Una introducción al estado sólido*. Ed. Atlas, 560 p.

Ballabh, A., Trivedi, D.R., Dastidar, P., Ghosh, P.K., Pramanik, A. y Kumar, V.G. (2006). A practical approach to produce near-spherical common salt crystals with better flow characteristics. *Crystal Growth & Design*, 7, 1591-1594.

Benedict, J. (2014 - en línea). Benedict Research Labs Instructional Video: How to grow a large single crystal from solution, part 0: Introduction. Disponible en: <https://www.youtube.com/watch?v=dyo1RxGLIRY>

Chernov, A.A. (1988). *Modern Crystallography III. Crystal Growth*. Ed. Springer Verlag 517 p.

Cristales: Un mundo por descubrir. Disponible en: <https://cristales.fundaciondescubre.es/?lang=es>

Earthlearningidea (en línea). ¿Por qué las rocas ígneas tienen cristales de tamaños diferentes? Simulación de la cristalización de materia fundida a diferentes velocidades de enfriamiento. Disponible en: http://www.earthlearningidea.com/PDF/94_Spanish.pdf

García Ruiz, J.M. y Otálora, F. (2015). *Cristales. Un mundo por descubrir (libro-catálogo)*. Ed. Triana Sci & Tech, 120 pp.

García-Ruiz, J.M., Otálora, F., García-Caballero, A., González-Ramírez, L.A. y Verdugo-Escamilla, C. (2015). CRISTALES: a world to discover. An exhibition for schools and universities. *Journal of Applied Crystallography*, 48(4), 1264-1275.

Grases, F., Costa, A. y Söhnel, O. (2000) *Cristalización en disolución. Conceptos básicos*. Ed. Reverté S.A. Barcelona. 111pp.

Holden, A. y Singer, P. (1960). *Crystals and crystal growing*. Ed. Anchor Books. 320pp.

IUCr (en línea). Events and outcomes from the international year of Crystallography. Disponible en: <https://www.iucr2014.org/about>

Joshi, S.H. (2012). *Crystal habit modification using habit modifiers*. En: *Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation*. (Eds.: N. Kolesnikov y E. Borisenko). InTech, 618p. Disponible en: <https://www.intechopen.com/books/modern-aspects-of-bulk-crystal-and-thin-film-preparation>

Lee, Ch.S. y Hyun, Y. (2016). *Preparation and Characterization of Carbon Nanofibers and its Composites by Chemical Vapor Deposition*. En: *Chemical Vapor Deposition - Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices*. (Ed.: S. Neralla). InTech, 288p. Disponible en: <http://www.intechopen.com/books/chemical-vapor-deposition-recent-advances-and-applications-in-optical-solar-cells-and-solid-state-devices>

Madrid Scientific Films (Productor). (2010). *El Misterio de los Cristales Gigantes*. [DVD y Blu-ray].

Martín, M., Martín, M.T., Pinto, G. y Hernández, J.M. (2015). Año internacional de la Cristalografía (2014): una

oportunidad para introducir este área del conocimiento en las clases de ciencias. *Actas del III Congreso de Docentes de Ciencias de la naturaleza. Jornadas sobre investigación y didáctica en ESO y Bachillerato*, 151-164. Disponible en: <http://www.epinut.org.es/CDC/3/>

Mateo, E., Mayayo, M.J., Bravo, B. y Martínez, B. (2017). ¡El irresistible encanto de la simetría! 3DSYM: una propuesta para desarrollar la capacidad de visión espacial en enseñanza de las ciencias. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 25.2, 213-220.

McPherson, A., Kuznetsov, Y.G., Malkin, A. y Plomp, M. (2003). Macromolecular crystal growth as revealed by atomic force microscopy. *Journal of Structural Biology*, 142, 32-46.

Mullin, J.W. (1961). *Crystallization. Fourth Edition*. Ed. Butterworth Heinemann. 594pp.

Ploog, K. (2004). Molecular Beam Epitaxy Tutorial Session #1-Epitaxial Growth. En: *27th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Flagstaff, AZ, 2004. Disponible en: <https://www.aps.org/units/fiap/meetings/presentations/icps04.cfm>

Posada, J.M. de (1993). Concepciones de los alumnos de 15-18 años sobre la estructura interna de la materia en el estado sólido. *Enseñanza de las Ciencias: revista de investigación y experiencias didácticas*, 11.1, 12-19.

Prolongo, M.L. (2012). *Obtención de cristales gigantes y espectaculares*. En: *Enseñanza y divulgación de la Química y la Física* (Eds.: G. Pinto y M. Martín), 255-262. Disponible en: http://www.eduquim.com/pdfs/ensenanza_y_divulgacion_de_la_quimica_y_la_fisica_2012_2.pdf

Rahman, A. y Podder, J. (2012). Effect of EDTA on the growth kinetics, structural, optical and mechanical properties of ADP crystal. *Indian J Phys*, 86 (1), 15-21.

Regueiro, M. (2008). Los minerales industriales en la vida cotidiana. *Enseñanza de las ciencias de la Tierra*, 16.3, 276-286.

Reyero, C., Martín, M., Morcillo, J.G., García, E. y Martín, M.T. (2008). Obtención de cristales en niveles no uni-

versitarios. Aula y Laboratorio de Química. *Anales de Química*, 104 (3), 215-219.

Reyero, C., Morcillo, J.G., Martín, M. y Martín, M.T. (2012). Factores que influyen en la forma y propiedades de los cristales. *Enseñanza y divulgación de la Química y la Física*, (Eds. G. Pinto y M. Martín). 247-254. Disponible en: http://www.eduquim.com/pdfs/ensenanza_y_divulgacion_de_la_quimica_y_la_fisica_2012_2.pdf

Teng, H.H. (2013). How ions and molecules organize to form crystals. *Elements*, 9, 189-194.

The Royal Institution (2013- en línea). Celebrating Crystallography. Bragg Centenary 1913-2013. <https://www.youtube.com/watch?v=uqQlwYv8VQI>.

Uria, M., Lecumberry, G. y Orlando, S. (2012). Las concepciones de los actuales alumnos sobre estructura de la materia. *Actas III Jornadas de Enseñanza e Investigación Educativa en el campo de las Ciencias Exactas y Naturales Facultad de Humanidades y Ciencias de la Educación*. Universidad Nacional de La Plata

Valek, L. y Sik, J. (2012). *Defect Engineering During Czochralski Crystal Growth and Silicon Wafer Manufacturing*. En: *Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation*. (Eds.: N. Kolesnikov y E. Borisenko). InTech, 618p. Disponible en: <http://www.intechopen.com/books/modern-aspects-of-bulk-crystal-and-thin-film-preparation>

Viedma, C. (en línea). Crecimiento de cristales en la naturaleza: morfologías de crecimiento e implicaciones genéticas. Disponible en: <http://webs.ucm.es/info/investigacion/divulgacion/divulgacion.htm>

Wood, E.A. (1972). *Cristales: un manual para profesores de enseñanza primaria y secundaria*. Comisión de Enseñanza de la Unión Internacional de Cristalografía, (traducido por J. F. Van der Maelen Uria, C. Álvarez-Rúa, J. Borge y S. García). Disponible en: <https://www.iucr.org/education/pamphlets/20/full-text-spanish>. ■

Este artículo fue solicitado desde E.C.T. el día 10 de enero y aceptado definitivamente para su publicación el 11 de abril de 2018